

⑫ 公表特許公報 (A)

平4-504869

⑬ 公表 平成4年(1992)8月27日

| | | | | | |
|---------------------------------|-------------------|----------------------------------|---------|---------|--------------|
| ⑭ Int. Cl. 5 | 識別記号 | 序内整理番号 | 審査請求未請求 | 予備審査請求有 | 部門(区分) 3 (3) |
| C 08 F 216/18 2/06 222/06 | MKY MAX MLT | 6904-4 J 7442-4 J 7242-4 J | | | |

(全 5 頁)

⑭ 発明の名称 無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの高固形分共重合方法

⑮ 特願 平2-506105

⑯ ⑭ 出願 平2(1990)3月26日

⑮ 翻訳文提出日 平3(1991)10月7日

⑮ 国際出願 PCT/US90/01559

⑮ 国際公開番号 WO90/12036

⑮ 国際公開日 平2(1990)10月18日

優先権主張 ⑭ 1989年4月7日 ⑮ 米国(US)⑬ 334,405

⑭ 発明者 タジ モハメド アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07470 ウエイン クレア
モント テラス 33⑭ 発明者 クンデル ニキール アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08854 ビスケタウエイ
レツドバツド ロード 2⑭ 出願人 アイエスピー インヴェストメ アメリカ合衆国 デラウェア州 19801 ウィルミントン ワシン
ンツ インコーポレイテッド トン ストリート 818

⑭ 代理人 弁理士 杉村 晃秀 外1名

⑭ 指定国 A T(広域特許), B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F R
(広域特許), G B(広域特許), I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許)

請求の範囲

法。

- 所定の比粘度を有する無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの共重合体を製造するための溶液供給型スラリー重合方法において、
 - 反応器に大過剰のアルキルビニルエーテルを予め装入し、
 - 無水マレイン酸を最少量の有機溶媒に溶解した溶液を前記予め装入した反応器に供給し、
 - 前記反応体を遊離基開始剤の存在下に共重合させて生成した共重合体が反応媒質中に懸濁しているポンプ輸送可能なスラリーを生成することを特徴とする無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの高固形分共重合方法。
- 前記有機溶媒が酢酸エチルまたはアセトンである請求の範囲第1項記載の方法。
- 溶媒が酢酸エチルであり、供給溶液における無水マレイン酸対酢酸エチルの重量比が約1:1~1:4であり、反応体混合物における無水マレイン酸対アルキルビニルエーテルの重量比が約1:3~1:10である請求の範囲第1項記載の方
- アルキルビニルエーテルがC₁~C₄アルキルビニルエーテルである請求の範囲第1項記載の方法。
- アルキルビニルエーテルがメチルビニルエーテルである請求の範囲第4項記載の方法。
- 開始剤が無水マレイン酸に対して約0.1~2重量%の量で存在している請求の範囲第1項記載の方法。
- 共重合体が1%2-ブタノン溶液として測定した場合に約1.0~6.0の範囲内の比粘度を有する請求の範囲第3項記載の方法。
- 無水マレイン酸対溶媒の重量比が約1:1~1:1.5であり、無水マレイン酸対アルキルビニルエーテルの重量比が約1:4である請求の範囲第7項記載の方法。
- 共重合体生成物が約2.6~3.5の範囲内の比粘度を有する請求の範囲第8項記載の方法。

特表平4-504869 (2)

10. 重合温度が約45～58℃である請求の範囲第1項記載の方法。

11. 重合温度が約50～60℃である請求の範囲第10項記載の方法。

12. 溶媒がアセトンであり、無水マレイン酸対アセトンの重量比が約1:0.5～1:4であり、無水マレイン酸対アルキルビニルエーテルの重量比が約1:3～1:1である請求の範囲第2項記載の方法。

13. 開始剤がペルオキシエステル、ジアシルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシエステルおよびアソニトリルから選択したものである請求の範囲第1項記載の方法。

14. 開始剤がペルオキシエステルである請求の範囲第13項記載の方法。

15. 開始剤が2-ブチルペルオキシビラートである請求の範囲第14項記載の方法。

16. 開始剤が約0.2～0.4%の量で存在している請求の範囲第6項記載の方法。

17. 共重合体生成物をポンプ輸送可能なスラリーから白色微粉末として得る請求の範囲第1項記載の方法。

18. 無水マレイン酸を有機溶媒に溶解した溶液を反応器に約2～6時間にわたって連続的に導入する請求の範囲第1項記載の方法。

19. 前記溶液を4時間にわたって導入し、次いで反応温度を少なくとも1時間保持する請求の範囲第18項記載の方法。

20. 共重合体の非溶媒を反応生成物スラリー中に導入して反応生成物をスラリーの形態に維持すると共に、過剰のアルキルビニルエーテルを除去する請求の範囲第17項記載の方法。

21. ポンプ輸送可能なスラリーを排出し、生成物を乾燥により回収する請求の範囲第20項記載の方法。

22. 重合反応速度が実質的に単量体反応体の相対的反応性のみに依存する請求の範囲第1項記載の方法。

23. 重合反応を反応体混合物中の反応体の圧力において行う請求の範囲第1項記載の方法。

24. 溶媒が酢酸エチルであり、無水マレイン酸対酢酸エチルの重量比が約1:1.5であり、無水マレイン酸対メチルビニルエーテルの重量比が約1:4.0である請求の範囲第5項記載の方法。

25. 齢科用添加材として使用するのに適当な無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの共重合体において、1%2-ブタノン溶液として測定した場合に約1.0～6.0の範囲内の比粘度を有する白色微粉末であることを特徴とする無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの共重合体。

26. 約2.6～3.5の範囲内の比粘度を有する請求の範囲第25項記載の共重合体。

27. アルキルビニルエーテルがC₁～C₄アルキルビニルエーテルである請求の範囲第26項記載の共重合体。

明 級 書

無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの 高粘度共重合方法

発明の背景

1. 発明の分野

本発明は無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの共重合体の製造方法、特に所定の粘度範囲内の高粘度共重合体を製造するための溶液供給型スラリー重合方法に関するものである。

2. 背景技術

無水マレイン酸(MA)とアルキルビニルエーテル、例えばメチルビニルエーテル(MVE)との共重合方法はいくつか知られている。例えば、次の方法が知られている：

(1) 注力反応器中でMAを過剰のMVEに溶解した袋入物質を反応させる方法。しかし、この方法には欠点があり、それは重合中に多量の熱が放出され、このようなプロセス条件下ではこの熱を効果的に除去するのが困難であるからである。さらに、重合中にMVEホモポリマーが生成することがあり、この副生物は得られた生成物の総合粘度を低下させる。

(2) 反応中に放出される熱を制御するために、過剰のMVE

び制限を回避することができるMA-MVE共重合体の溶液供給型スラリー沈殿重合方法を提供することにある。

特に、本発明は、溶液MAの供給、系内における極めて多量の熱の発生、多量の溶媒の必要性、および望ましくない副生物の生成を招く局部的重合を促進するプロセス条件を回避することを意図するものである。

本発明のさらに他の目的は、MA-MVE共重合体を、2-ブタノンの1%溶液として測定した場合に約1.0~6.0、好ましくは約2.6~3.5の範囲内の所定の粘度を有する白色共重合体微粉末を得ることができるポンプ輸送可能なスラリーとして製造することができる方法を提供することにある。

本発明のこれらの目的およびその他の目的は以下の本発明についての説明から明らかである。

発明の概要

ここに記載するのは、所定の粘度範囲内の無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの共重合体を製造する溶液供給型スラリー沈殿重合方法である。

本発明方法は、反応器に過剰のアルキルビニルエーテルを予め袋入し、この予め袋入した反応器に無水マレイン酸を少量の有機溶媒に溶解して供給し、これらの単量体を遮離基開始剤の存在下に重合させることを特徴とする。この結果、共重合

特表平4-504869 (3)

Eを予め袋入した反応器中に溶液MAを供給する方法。この方法では、残念ながら、反応速度が反応器内で行われるかきませの程度に大きく依存し、このパラメータは調節困難である。その結果、得られる共重合体の粘度を効果的に制御することができない。

(3) 他の有効な方法では、MAを溶媒に溶解して予め袋入した反応器中に溶液MAを供給する必要がある。この方法は過剰のMVEを使用する必要性を回避しているが、上述の(2)の方法におけるように、反応器中への溶液MA供給量を監視するのが困難であり、従って局部的な重合が生起し、その結果望ましくない副生物が生成する。

(4) また、MAを溶媒に溶解して予め袋入した反応器中にMVEを供給することができる。しかし、この方法では所定の粘度範囲内の高粘度共重合体が生成しない。

発明の目的

従って、本発明の目的は、無水マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの共重合体を製造する改善された方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、所定の粘度範囲内のこのような共重合体生成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、従来技術と結び付いた難点およ

生成物は反応媒質中に懸濁しているポンプ輸送可能なスラリーとして得られる。このスラリーを反応器から排出し、スラリーから所望の共重合体を約1.5~6.0、好ましくは約2.6~3.5の範囲内の比粘度を有する白色微粉末として得る。

本発明の詳説

本発明においては、MA単量体を溶解する過剰のMVEと最少量の溶媒との存在下に本発明方法を実施する。しかし、共重合体生成物は反応媒質に不溶性であり、従って過剰のMVE中に共重合体生成物を含有するポンプ輸送可能なスラリーが生成する。

反応体MAの好ましい有機溶媒としては酢酸エチルおよびアセトンがある。供給溶液におけるMA:酢酸エチルの重量比は約1:1~1:4であるのが適当であり、約1:1~1:1.5であるのが好ましい。アセトンの場合には、この比は約1:0.5~1:4であるのが適当であり、約1:0.5~1:1であるのが好ましい。

酢酸エチルを含有する反応体混合物中において得られるMA:MVEの重量比は約1:3~1:10であるのが適当であり、約1:4であるのが好ましい。アセトンの場合には、この比は約1:3~1:10であり、好ましい比は約1:5である。

重合反応は約45~85°C、好ましくは50~60°Cの温度および反

特表平4-504869 (4)

応体の圧力において行う。

重合は、ペルオキシニステル、ジアシルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシエステル、アゾニトリルなどから選択した遊離基開始剤の存在下に行う。代表的な開始剤化合物としてはt-ブチルペルオキシビラート、ベンゾイルペルオキシド、ラウリルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、およびアゾビス-2-チロニトリルがある。t-ブチルペルオキシビラートが好ましい触媒である。

開始剤は反応系に存在するMA量に対して約0.1～2重量%のレベルで導入するのが普通であり、約0.2～0.4重量%のレベルで導入するのが好ましい。

本発明方法は、逐次、反応器に大過剰のC₁～C₆アルキルビニルエーテル好ましくはメチルビニルエーテルを予め装入し、このエーテルを反応温度に加熱し、開始剤を導入し、次いでMAを最少量の適当な有機溶媒に溶解した溶液を約2～6時間、好ましくは約4時間にわたって連続的に供給することにより行うことができる。重合はMAを大過剰のMVEに溶解した溶液中で行われる。

次いで、反応生成物を反応温度に少くとも約1時間保持して重合を完結させる。この時点において過剰のMVEおよび溶媒中に共重合固体を含有するスラリーが生成する。

の極めて高い比粘度を得ることができる。しかも、所望に応じて、存在させるMVE量を減少し、プロセスにおける例えば酢酸エチルの使用量を増加することにより、約1.0～2.6の範囲内の比粘度を得ることができる。

本発明を次の実施例について説明する。

実施例1

1リットル圧力反応器に150gのMVEを予め装入し、次いでこの単量体反応体を0.5時間にわたって56℃に加熱した。次いで、0.56gのt-ブチルペルオキシビラート（ペンウォルト（Pennwalt）社、鉱油中75%溶液）を添加した。

次いで、37.5gのMAを56.25gの酢酸エチルに溶解した溶液を反応器に4時間にわたって連続的に供給した。次いで、この混合物を約1時間にわたって56℃に保持した。

供給溶液におけるMA：酢酸エチルの重量比は1：1.5であり、反応混合物におけるMA：MVEの重量比は1：4.0であり、開始剤レベルは存在するMAの重量に対して1.5%であった。

重合中に、共重合体生成物が反応体混合物中に懸濁しているスラリーが生成した。次いで、このスラリー状反応生成物に250mlのトルエンを添加して共重合体をスラリーの形態に維持した。過剰のMVEを排出し、スラリーを排出した。生成した

次いで、過剰のMVEを排出し、捕集するか、あるいは好ましくは排出前にトルエンのような共重合体の非溶媒をスラリー生成物に添加して固体重合体をスラリー形態に維持する。この時点において、スラリーを排出し、乾燥する。共重合体生成物は白色微粉末である。

これらのプロセス条件下において、共重合体生成物は1%2-ブタノン溶液として測定した場合に約1.5～6.0の範囲内の比粘度を有し、好ましいプロセス条件下において、共重合体生成物は約2.6～3.5の範囲内の制御可能な所定の比粘度を有する。

本発明によって高粘度共重合体が得られるのは、単量体間の反応によって共重合体が成長して大きな分子を生成し、この分子が溶液から直ちに沈殿するからである。このような成長反応は溶媒を含む他の成長反応より優位であり、それは溶媒が反応媒質中に極めて少量存在しているにすぎないからである。従って、重合反応速度は存在する単量体の反応性の比のみに依存し、供給溶液の濃度には依存しない。

従って、適当なMA：溶媒の重量比およびMA：MVEの重量比を選択すると、生成する共重合体の粘度が予め決まる。例えば、所定のMA量に対して大過剰のMVEおよび最少量の溶媒が存在している場合には、2.6～3.5という好ましい範囲内

共重合体を乾燥によって白色微粉末として回収した。

得られた共重合体の比粘度は1%2-ブタノン溶液として測定した場合に3.0であった。

実施例2

1リットル圧力反応器に187.5gのMVEを予め装入し、0.5時間にわたって58℃に加熱した。次いで、0.15gのt-ブチルペルオキシビラートを添加した。

次いで、37.5gのMAを18.75gのアセトンに溶解した溶液を反応器に3時間にわたって連続的に供給し、この混合物を1時間にわたって58℃に保持した。

供給溶液におけるMA：アセトンの重量比は1：0.5であり、反応体混合物におけるMA：MVEの重量比は1：5であり、開始剤レベルは存在するMAの重量に対して0.4%であった。

重合中に、共重合体が反応体混合物中に懸濁しているスラリーが生成した。次いで、250mlのトルエンを添加し、過剰のMVEを排出し、スラリーを排出した。共重合体は乾燥により白色微粉末として得られた。

共重合体生成物の比粘度は1%水溶液として測定した場合に3.46であった。

本発明の共重合体生成物は歯科用添加材（denture additive）において特に有用であり、この場合には本発明において得られ

特表平4-504869 (5)

國 譲 調 查 報 告

る範囲内の比粘度が好ましい。

本発明をいくつかの好適例について説明したが、当業界において行われている範囲内において変更を行うことができる。

6/39/1

DIALOG(R) File 345: Inpadoc/Fam. & Legal Stat
(c) 2002 EPO. All rts. reserv.

S

9426493

Basic Patent (No,Kind,Date): US 4948848 A 19900814 <No. of Patents: 008>

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | AppliC No | Kind | Date |
|-------------|------|----------|-------------|------|------------------|
| CA 2014027 | AA | 19901007 | CA 2014027 | A | 19900406 |
| DE 69025179 | C0 | 19960314 | DE 69025179 | A | 19900326 |
| EP 466808 | A1 | 19920122 | EP 90906495 | A | 19900326 |
| EP 466808 | A4 | 19920826 | EP 90906495 | A | 19900326 |
| EP 466808 | B1 | 19960131 | EP 90906495 | A | 19900326 |
| JP 4504869 | T2 | 19920827 | JP 90506105 | A | 19900326 |
| US 4948848 | A | 19900814 | US 334405 | A | 19890407 (BASIC) |
| WO 9012036 | A1 | 19901018 | WO 90US1559 | A | 19900326 |

Priority Data (No,Kind,Date):

US 334405 A 19890407
WO 90US1559 W 19900326

PATENT FAMILY:

CANADA (CA)

Patent (No,Kind,Date): CA 2014027 AA 19901007
SOLUTION FEED, SLURRY POLYMERIZATION PROCESS FOR THE PRODUCTION OF
COPOLYMERS OF MALEIC ANHYDRIDE AND AN ALKYL VINYL ETHER HAVING
PREDETERMINED SPECIFIC VISCOSITIES (English; French)
Patent Assignee: GAF CHEMICALS CORP (US)
Author (Inventor): TAZI MOHAMMED (US); KUNDEL NIKHIL (US)
Priority (No,Kind,Date): US 334405 A 19890407
AppliC (No,Kind,Date): CA 2014027 A 19900406
National Class: * D34020309 M
IPC: * C08F-002/06; A61K-006/087; C08F-222/06
CA Abstract No: * 113(18)153291X
Derwent WPI Acc No: * C 90-267933
Language of Document: English

GERMANY (DE)

Patent (No,Kind,Date): DE 69025179 C0 19960314
KOPOLYMERISIERUNGSVERFAHREN MIT HOHEM FESTSTOFFGEHALT VON
MALEINSAEUREANHYDRID UND ALKYLVINYLAETHER (German)
Patent Assignee: ISP INVESTMENTS INC (US)
Author (Inventor): TAZI MOHAMMED (US); KUNDEL NIKHIL (US)
Priority (No,Kind,Date): US 334405 A 19890407; WO 90US1559 W
19900326
AppliC (No,Kind,Date): DE 69025179 A 19900326
IPC: * C08F-002/06; C08F-222/06; C08F-216/18; A61K-006/083
CA Abstract No: * 113(18)153291X
Derwent WPI Acc No: * C 90-267933
Language of Document: German

GERMANY (DE)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):
DE 69025179 P 19960314 DE REF CORRESPONDS TO (ENTSPRICHT)
EP 466808 P 19960314
DE 69025179 P 19960725 DE 8332 NO LEGAL EFFECT FOR DE
(WIRKUNG FUER DE NICHT EINGETREten)

EUROPEAN PATENT OFFICE (EP)

Patent (No,Kind,Date): EP 466808 A1 19920122
HIGH SOLIDS COPOLYMERIZATION PROCESS OF MALEIC ANHYDRIDE AND ALKYL
VINYL ETHER (English; French; German)
Patent Assignee: ISP INVESTMENTS INC (US)
Author (Inventor): TAZI MOHAMMED (US); KUNDEL NIKHIL (US)
Priority (No,Kind,Date): WO 90US1559 W 19900326; US 334405 A
19890407
Applic (No,Kind,Date): EP 90906495 A 19900326
Designated States: (National) AT; BE; CH; DE; DK; ES; FR; GB; IT; LI;
LU; NL; SE
IPC: * C08F-002/06; C08F-222/06; C08F-216/18; A61K-006/083
CA Abstract No: * 113(18)153291X
Derwent WPI Acc No: * C 90-267933
Language of Document: English
Patent (No,Kind,Date): EP 466808 A4 19920826
HIGH SOLIDS COPOLYMERIZATION PROCESS OF MALEIC ANHYDRIDE AND ALKYL
VINYL ETHER (English; French; German)
Patent Assignee: ISP INVESTMENTS INC (US)
Author (Inventor): TAZI MOHAMMED (US); KUNDEL NIKHIL (US)
Priority (No,Kind,Date): WO 90US1559 W 19900326; US 334405 A
19890407
Applic (No,Kind,Date): EP 90906495 A 19900326
Designated States: (National) AT; BE; CH; DE; DK; ES; FR; GB; IT; LI;
LU; NL; SE
IPC: * C08F-002/06; C08F-222/06; C08F-216/18; A61K-006/083
CA Abstract No: * 113(18)153291X
Derwent WPI Acc No: * C 90-267933
Language of Document: English
Patent (No,Kind,Date): EP 466808 B1 19960131
HIGH SOLIDS COPOLYMERIZATION PROCESS OF MALEIC ANHYDRIDE AND ALKYL
VINYL ETHER (English; French; German)
Patent Assignee: ISP INVESTMENTS INC (US)
Author (Inventor): TAZI MOHAMMED (US); KUNDEL NIKHIL (US)
Priority (No,Kind,Date): WO 90US1559 W 19900326; US 334405 A
19890407
Applic (No,Kind,Date): EP 90906495 A 19900326
Designated States: (National) BE; DE; FR; GB
IPC: * C08F-002/06; C08F-222/06; C08F-216/18; A61K-006/083
CA Abstract No: * 113(18)153291X
Derwent WPI Acc No: * C 90-267933
Language of Document: English

EUROPEAN PATENT OFFICE (EP)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

| | | | | |
|-----------|---|----------|-------|---|
| EP 466808 | P | 19890407 | EP AA | PRIORITY (PATENT APPLICATION) (PRIORITAET (PATENTANMELDUNG)) |
| EP 466808 | P | 19900326 | EP AA | US 334405 A 19890407 PCT-APPLICATION (PCT-ANMELDUNG) |
| EP 466808 | P | 19900326 | EP AE | WO 90US1559 W 19900326 EP-APPLICATION (EUROPÄISCHE ANMELDUNG) |
| EP 466808 | P | 19920122 | EP AK | EP 90906495 A 19900326 DESIGNATED CONTRACTING STATES IN AN APPLICATION WITH SEARCH REPORT (IN EINER ANMELDUNG BENANNTEN VERTRAGSSTAATEN) |

| | | | | |
|-----------|---|----------|-------|--|
| EP 466808 | P | 19920122 | EP A1 | AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE PUBLICATION OF APPLICATION |
|-----------|---|----------|-------|--|

WITH SEARCH REPORT (VEROEFFENTLICHUNG DER
ANMELDUNG MIT RECHERCHENBERICHT)

EP 466808 P 19920122 EP 17P REQUEST FOR EXAMINATION
FILED (PRUEFUNGSANTRAG GESTELLT)
911028

EP 466808 P 19920226 EP RAP1 APPLICANT (CORRECTION)
(ANMELDER (KORR.))
ISP INVESTMENTS INC.

EP 466808 P 19920826 EP AK DESIGNATED CONTRACTING
STATES MENTIONED IN A SUPPLEMENTARY SEARCH
REPORT (IN EINEM ERGAENZENDEN
RECHERCHENBERICHT BENANNTEN VERTRAGSSTAATEN)

AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE
EP 466808 P 19920826 EP A4 SUPPLEMENTARY SEARCH REPORT
(ERGAENZENDER RECHERCHENBERICHT)
920709

EP 466808 P 19940330 EP 17Q FIRST EXAMINATION REPORT
(ERSTER PRUEFUNGSBESCHEID)
940211

EP 466808 P 19951220 EP RBV DESIGNATED CONTRACTING
STATES (CORRECTION) (BENANNTEN
VERTRAGSSTAATEN (KORR.))
BE DE FR GB

EP 466808 P 19960131 EP AK DESIGNATED CONTRACTING
STATES MENTIONED IN A PATENT SPECIFICATION
(IN EINER PATENTSCHRIFT ANGEFUEHRTE BENANNTEN
VERTRAGSSTAATEN)
BE DE FR GB

EP 466808 P 19960131 EP B1 PATENT SPECIFICATION
(PATENTSCHRIFT)

EP 466808 P 19960314 EP REF CORRESPONDS TO:
(ENTSPRICHT)
DE 69025179 P 19960314

EP 466808 P 19960628 EP EN FR: TRANSLATION NOT FILED
(FR: TRADUCTION N'A PAS ETE REMISE)

EP 466808 P 19961030 EP 25 LAPSED AS TO RULE 92 1 P
(ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P)
DE 960501

EP 466808 P 19961218 EP GBPC GB: EUROPEAN PATENT CEASED
THROUGH NON-PAYMENT OF RENEWAL FEE
960430

EP 466808 P 19961218 EP 25 LAPSED AS TO RULE 92 1 P
(ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P)
BE 960131

EP 466808 P 19961218 EP 25 LAPSED AS TO RULE 92 1 P
(ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P)
BE 960131

EP 466808 P 19970122 EP 25 LAPSED AS TO RULE 92 1 P
(ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P)
BE 960131

EP 466808 P 19970122 EP 25 LAPSED AS TO RULE 92 1 P
(ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P)
BE 960131

EP 466808 P 19970122 EP 26N NO OPPOSITION FILED (KEIN
EINSPRUCH EINGELEGT)

EP 466808 P 19970423 EP 25 LAPSED AS TO RULE 92 1 P

(ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P)
BE 960131

EP 466808 P 19970423 EP 25 LAPSED AS TO RULE 92 1 P
(ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P)
BE 960131

EP 466808 P 19970423 EP 25 LAPSED AS TO RULE 92 1 P
(ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P)
BE 960131

EP 466808 P 19970423 EP 25 LAPSED AS TO RULE 92 1 P
(ERLOSCHEN GEM. REGEL 92 1 P)
BE 960131

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 4504869 T2 19920827
Priority (No,Kind,Date): WO 90US1559 W 19900326; US 334405 A 19890407
Applic (No,Kind,Date): JP 90506105 A 19900326
IPC: * C08F-216/18; C08F-002/06; C08F-222/06
CA Abstract No: * 113(18)153291X
Derwent WPI Acc No: * C 90-267933
Language of Document: Japanese

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Patent (No,Kind,Date): US 4948848 A 19900814
SOLUTION FEED, SLURRY POLYMERIZATION PROCESS FOR THE PRODUCTION OF COPOLYMERS OF MALEIC ANHYDRIDE AND AN ALKYL VINYL ETHER HAVING PREDETERMINED SPECIFIC VISCOSITIES (English)
Patent Assignee: GAF CHEMICALS CORP (US)
Author (Inventor): TAZI MOHAMMED (US); KUNDEL NIKHIL (US)
Priority (No,Kind,Date): US 334405 A 19890407
Applic (No,Kind,Date): US 334405 A 19890407
National Class: * 526078000; 526079000; 526087000; 526208000; 526216000; 526271000; 526332000; 523120000
IPC: * C08F-002/06; C08F-222/06; C08F-216/18; A61K-006/083
CA Abstract No: ; 113(18)153291X
Derwent WPI Acc No: ; C 90-267933
Language of Document: English

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):
US 4948848 P 19890407 US AE APPLICATION DATA (PATENT)
(APPL. DATA (PATENT))
US 334405 A 19890407
US 4948848 P 19890407 US AS02 ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S
INTEREST
GAF CORPORATION, 1361 ALPS RD., WAYNE, NJ
07470, A CORP. OF DE ; TAZI, MOHAMMED :
19890404; KUNDEL, NIKHIL : 19890404
US 4948848 P 19900814 US A PATENT
US 4948848 P 19901030 US AS01 CHANGE OF NAME
DORSET INC., A DE CORP. ; GAF CORPORATION, A
DE CORP. : 19890410
US 4948848 P 19981027 US FP EXPIRED DUE TO FAILURE TO
PAY MAINTENANCE FEE
980814

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION, PCT (WO)

Patent (No,Kind,Date): WO 9012036 A1 19901018
HIGH SOLIDS COPOLYMERIZATION PROCESS OF MALEIC ANHYDRIDE AND ALKYL VINYL ETHER (English)
Patent Assignee: GAF CHEMICALS CORP (US)

Author (Inventor): TAZI MOHAMMED (US); KUNDEL NIKHIL (US)
Priority (No,Kind,Date): US 334405 A 19890407
Applc (No,Kind,Date): WO 90US1559 A 19900326
Designated States: (National) JP (Regional) AT; BE; CH; DE; DK; ES;
FR; GB; IT; LU; NL; SE
Filing Details: WO 100000 With international search report
IPC: * C08F-002/06; C08F-222/06; C08F-216/18; A61K-006/083
Language of Document: English

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION, PCT (WO)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

WO 9012036 P 19890407 WO AA PRIORITY (PATENT)
US 334405 A 19890407
WO 9012036 P 19900326 WO AE APPLICATION DATA (APPL.
DATA)
WO 90US1559 A 19900326
WO 9012036 P 19901018 WO AK DESIGNATED STATES CITED IN A
PUBLISHED APPLICATION WITH SEARCH REPORT
(DESIGNATED STATES CITED IN A PUBLISHED APPL.
WITH SEARCH REPORT)
JP
WO 9012036 P 19901018 WO AL DESIGNATED COUNTRIES FOR
REGIONAL PATENTS CITED IN A PUBLISHED
APPLICATION WITH SEARCH REPORT (DESIGNATED
COUNTRIES FOR REGIONAL PATENTS CITED IN A
PUBLISHED APPL. WITH SEARCH REPORT)
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LU NL SE
WO 9012036 P 19901018 WO A1 PUBLICATION OF THE
INTERNATIONAL APPLICATION WITH THE
INTERNATIONAL SEARCH REPORT (PUB. OF THE
INTERNATIONAL APPL. WITH THE INTERNATIONAL
SEARCH REPORT)

?

5/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
 (c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008380932

WPI Acc No: 1990-267933/199035

XRAM Acc No: C90-115952

Copolymer of maleic anhydride and alkyl polyvinyl polyether - produced by slurry polymerisation with feed of maleic anhydride soln.

Patent Assignee: GAF CHEM CORP (GENA); ISP INVESTMENTS INC (ISPI-N)

Inventor: KUNDEL N; TAZI M

Number of Countries: 016 Number of Patents: 008

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week | |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|--------|---|
| US 4948848 | A | 19900814 | US 89334405 | A | 19890407 | 199035 | B |
| WO 9012036 | A | 19901018 | | | | 199044 | |
| CA 2014027 | A | 19901007 | | | | 199101 | |
| EP 466808 | A | 19920122 | EP 90906495 | A | 19900326 | 199204 | |
| JP 4504869 | W | 19920827 | JP 90506105 | A | 19900326 | 199241 | |
| | | | WO 90US1559 | A | 19900326 | | |
| EP 466808 | A4 | 19920826 | EP 90906495 | A | 19900000 | 199523 | |
| EP 466808 | B1 | 19960131 | EP 90906495 | A | 19900326 | 199609 | |
| | | | WO 90US1559 | A | 19900326 | | |
| DE 69025179 | E | 19960314 | DE 625179 | A | 19900326 | 199616 | |
| | | | EP 90906495 | A | 19900326 | | |
| | | | WO 90US1559 | A | 19900326 | | |

Priority Applications (No Type Date): US 89334405 A 19890407

Cited Patents: US 2694698; US 3178395; US 3956244; US 2971939

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-------------|------|--------|---|----------------------------|
| WO 9012036 | A | | | |
| | | | Designated States (National): JP | |
| | | | Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IT LU NL SE | |
| EP 466808 | A | | | |
| | | | Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE | |
| JP 4504869 | W | 5 | C08F-216/18 | Based on patent WO 9012036 |
| EP 466808 | B1 | E 7 | C08F-002/06 | Based on patent WO 9012036 |
| | | | Designated States (Regional): BE DE FR GB | |
| DE 69025179 | E | | C08F-002/06 | Based on patent EP 466808 |
| | | | | Based on patent WO 9012036 |

Abstract (Basic): US 4948848 A

Copolymer powder is prepared by precharging a reactor with a 1-5C alkyl vinyl ether, feeding a soln. of maleic anhydride in a min. amt. of ethyl acetate or acetone and copolymerising at 45-85 deg C in the presence of a free radical initiator to form a pumpable slurry of copolymer in the reaction medium. The wt. ratio of alkyl vinyl ether to maleic anhydride is 3-10:1. When the solvent is ethyl acetate the wt. ratio of maleic anhydride to ethyl acetate in the feed soln. is 1:1-4; when the solvent is acetone the wt. ratio of maleic anhydride to acetone is 1:0.5-4. The copolymer prod. is recovered as a fine white powder of specific viscosity 2.6-3.5 (measured at 1% in 2-butanone at 25 deg C).

USE/ADVANTAGE - Used as a denture adhesive. Prod. is a fine white powder which has a predetermined viscosity within 1.0-6.U (2.6-3.5) in a 1% soln. of 2-butadiene. (4pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 466808 B

A solution feed, slurry polymerisation process for making copolymers of maleic anhydride and an alkyl vinyl ether having a predetermined specific viscosity which comprises: (a) precharging a reactor with an excess of an alkyl vinyl ether; (b) feeding a solution of maleic anhydride dissolved in at most four times its own weight of organic solvent into the precharged reactor; (c) copolymerising the reactants at a temperature of 45-85 deg.C in the presence of a free radical initiator, to form a pumpable slurry of the copolymer in the reaction medium, and (d) recovering the copolymer product therefrom as a powder.

Dwg. 0/0

Title Terms: COPOLYMER; MALEIC; ANHYDRIDE; ALKYL; POLYVINYL; POLYETHER; PRODUCE; SLURRY; POLYMERISE; FEED; MALEIC; ANHYDRIDE; SOLUTION

Derwent Class: A14

International Patent Class (Main): C08F-002/06; C08F-216/18

International Patent Class (Additional): A61K-006/08; A61K-006/083; C08F-222/06

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A02-A03; A04-F05; A04-F11; A08-S02; A10-B04; A12-V02B

Plasdoc Codes (KS): 0036 3003 0038 0224 0230 1417 2023 2024 2027 2028 2066
2116 2122 2318 2386 2393 2541 2559 2651 2682 3289 0873 0880

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 04& 091 092 104 105 106 13- 155 157 264 265 266 267 27& 316
355 393 398 402 408 409 41- 414 44& 512 575 58& 592 593 609 645 679
681 691
002 014 034 04& 091 093 104 105 106 13- 155 157 264 265 266 267 27& 316
355 393 398 402 408 409 41- 414 44& 512 575 58& 592 593 609 645 679
681 691

Derwent Registry Numbers: 0272-U; 1135-U; 5079-U

?